EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93810669.7

(22) Anmeldetag: 21.09.93

(12)

(51) Int. CI.5: **D06P 1/607**, D06P 3/82,

C09B 67/22

(30) Priorität: 30.09.92 CH 3048/92

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung : 20.04.94 Patentblatt 94/16

(84) Benannte Vertragsstaaten : BE CH DE ES FR GB IT LI

(1) Anmelder: CIBA-GEIGY AG Klybeckstrasse 141 CH-4002 Basel (CH) (72) Erfinder: De Meulemeester, Christian

Binningerstrasse 1 CH-4123 Allschwil (CH) Erfinder: Runser, Patrick Rue des Merles 3

F-68730 Michelbach-le-Bas (FR)

(54) Verfahren zum Färben von natürlichen und synthetischen Polyamidfasermaterialien mit Farbstoffmischungen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von Fasermaterialien aus natürlichem oder synthetischem Polyamid aus wässriger Flotte, in Gegenwart eines Egalisierhilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Alkali- oder Ammoniumfluorosilikats, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung der Farbstoffe der Formeln (1), (2) und (3), oder eine Mischung der Farbstoffe der Formeln (4) und (5), oder eine Mischung, welche den Farbstoff der Formel (6) zusammen mit mindestens einem Farbstoff der Formeln (7), (8) und (9) enthält, verwendet, wobei die Farbstoffe der Formeln (1) bis (9) die unten angegebenen Bedeutungen haben.

Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich zum Färben von natürtichen oder synthetischen Polyamidfasermaterialien, wobei faser- und flächenegale Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielt werden.

Jouve, 18, rue Saint-Denis, 75001 PARIS

Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe war es, ein Verfahren zum Färben von natürlichen und synthetischen Polyamidfasermaterialien zu finden, welches Färbungen von guter Egalität bei guten Echtheitseigenschaften liefert und womit beide Faserarten von Wolle/Polyamid-Mischgeweben Ton-in-Ton gefärbt werden können. Weiterhin soll das Verfahren zum Trichromie-Färben geeignet sein.

Es wurde nun gefunden, dass das nachstehende Verfahren die genannten Anforderungen erfüllt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum Färben von Fasermaterialien aus natürlichem oder synthetischem Polyamid aus wässriger Flotte, in Gegenwart eines Egalisierhilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Alkali- oder Ammoniumfluorosilikats, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Mischung der Farbstoffe der Formeln (1), (2) und (3)

$$CI$$

$$SO_{2}$$

$$N = N$$

$$H_{3}C$$

$$SO_{3}H$$

$$(2),$$

$$CI \qquad CI \qquad O$$

$$N = N \qquad N$$

$$H_3C \qquad SO_3H \qquad (3);$$

oder eine Mischung der Farbstoffe der Formeln (4) und (5)

5
$$HN \longrightarrow CH_3$$
 $H_3C \longrightarrow CH_3$
 $H_3C \longrightarrow CH_3$
 $H_3C \longrightarrow CH_3$
 $H_3C \longrightarrow CH_3$
 $H_3C \longrightarrow CH_3$

oder eine Mischung, welche einen Farbstoff der Formel (6)

OH HN
$$-SO_2$$
—
CH₃

$$N=N$$

$$HO_3S$$

$$SO_3H$$
(6)

zusammen mit mindestens einem Farbstoff der Formeln (7), (8) und (9)

55

50

einer Verbindung der Formel (12), wobei für die Verbindungen der Formeln (10), (11) und (12) die oben genannten Bevorzugungen gelten.

 A_1 , A_2 und A_3 in der Verbindung der Formel (13) sind bevorzugt Aethylenoxyreste.

Y in der Verbindung der Formel (13) ist vorzugsweise n-Propylen.

Für r in der Verbindung der Formel (13) ist die Zahl 1 bevorzugt.

R" in der Verbindung der Formel (13) ist vorzugsweise ein Alkyl- oder Alkenylrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere 22 Kohlenstoffatomen.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (13) sind solche der Formel

10

15

20

25

30

35

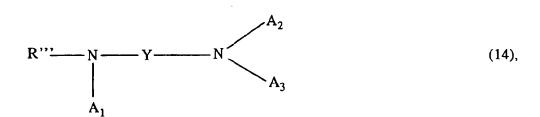
40

45

50

55

5



worin für A₁, A₂ und A₃, Y und R" die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Die Mengen, in denen das Egalisierhilfsmittel in den Färbebädern verwendet wird, kann in weiten Grenzen schwanken, im allgemeinen hat sich eine Menge von 0,3 bis 5 Gewichtsprozent, insbesondere 0,5 bis 4 Gewichtsprozent und vorzugsweise 1 bis 2 Gewichtsprozent, bezogen auf das Fasermaterial, als vorteilhaft erwiesen.

Als Alkali- oder Ammoniumfluorosilikate können in dem erfindungsgemässen Verfahren z.B. Alkali- oder Ammoniumsalze der Hexafluorokieselsäure oder deren Mischungen verwendet werden. Bevorzugte Salze sind Na₂SiF₆ oder insbesondere (NH₄)₂SiF₆.

Die Mengen, in denen die Alkali- oder Ammoniumfluorosilikate in den Färbebädern verwendet werden, betragen vorzugsweise 5 bis 100 Gewichtsprozent, bezogen auf die eingesetzte Menge des Egalisierhilfsmittels, und vorzugsweise 5 bis 40%.

Verwendet man ein Egalisierhilfsmittel der Formel (13), so erfolgt das Färben vorzugsweise ohne Gegenwart eines Alkali- oder Ammoniumfluorosilikats.

Als Mischung, welche einen Farbstoff der Formel (6) zusammen mit mindestens einem Farbstoff der Formeln (7), (8) und (9) enthält, verwendet man bevorzugt eine Mischung des Farbstoffes der Formel (6) mit einem Farbstoff der Formel (7), oder eine Mischung des Farbstoffes der Formel (6) mit einem Farbstoff der Formel (8) und einem Farbstoff der Formel (9).

Die Einzelkomponenten der Farbstoffmischungen sind vorzugsweise jeweils in einer Menge von 1 bis 95 Teilen, bezogen auf 100 Teile der Farbstoffmischung, enthalten.

Die Mischung der Farbstoffe der Formeln (1), (2) und (3) enthält bevorzugt 1 bis 20 Teile des Farbstoffs der Formel (1), 5 bis 50 Teile des Farbstoffs der Formel (2) und 40 bis 90 Teile des Farbstoffs der Formel (3), bezogen auf 100 Teile der Farbstoffmischung.

Die Mischung der Farbstoffe der Formeln (4) und (5) enthält bevorzugt 10 bis 90 Teile des Farbstoffs der Formel (4) und 10 bis 90 Teile des Farbstoffs der Formel (5), bezogen auf 100 Teile der Farbstoffmischung.

Die Mischung der Farbstoffe der Formeln (6) und (7) enthält bevorzugt 5 bis 40 Teile des Farbstoffs der Formel (6) und 60 bis 95 Teile des Farbstoffs der Formel (7), bezogen auf 100 Teile der Farbstoffmischung.

Die Mischung der Farbstoffe der Formeln (6), (8) und (9) enthält bevorzugt 5 bis 50 Teile des Farbstoffs der Formel (6), 10 bis 70 Teile des Farbstoffs der Formel (8) und 5 bis 50 Teile des Farbstoffs der Formel (9).

Die Farbstoffe der Formeln (1) bis (9) liegen entweder in der Form ihrer freien Sulfonsäure oder vorzugsweise als deren Salze wie z.B. der Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze oder als Salze eines organischen Amins vor. Als Beispiele seien die Natrium-, Lithium- oder Ammoniumsalze oder das Salz des Triäthanolamins genannt.

Die Farbstoffe der Formeln (1) bis (9) und die Egalisierhilfsmittel der Formeln (10), (11), (12) und (13) sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verfahren erhalten werden.

Die Mengen, in d nen die definierten Farbstoffmischungen in den Färbebädern verwendet werden, können je nach der gewünschten Farbtiefe in weiten Grenzen schwanken, im allgemeinen haben sich Mengen von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Fasermaterial, als vorteilhaft erwiesen.

Das Färben erfolgt vorzugsweise bei einem pH-Wert von 3 bis 7, insbesondere einem pH-Wert von 3 bis 5 und besonders bevorzugt bei einem pH-Wert von 3 bis 4.

Die Färbebäder können neben den genannten Hilfsmitteln noch weitere übliche Zusätze, wie z.B. Wollschutz-, Netz- und Entschäumungsmittel enthalten.

Das Flottenverhältnis kann innerhalb eines weiten Bereichs gewählt werden, von 1:5 bis 1:80, insbesondere 1:8 bis 1:25.

Das Färben erfolgt in der Regel aus wässriger Flotte z.B. bei Temperaturen von 80 bis 105°C, bzw. 110°C bei Verwendung eines formaldehydabspaltenden Wollschutzmittels; vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 95 und 103°C. Bevorzugt ist das Färben nach der Ausziehmethode.

Die Färbedauer beträgt in der Regel 30 bis 120 Minuten, vorzugsweise 60 bis 120 Minuten.

Besondere Vorrichtungen sind beim erfindungsgemässen Verfahren nicht erforderlich. Es können die üblichen Färbeapparate und -maschinen, beispielsweise für Flocke, Kammzug, Stranggarn, Wickelkörper, Stückware und Teppiche verwendet werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich zum Färben sowohl von natürlichen Polyamidfasermaterialien, wie z.B. Seide oder insbesondere Wolle, als auch von synthetischen Polyamidfasermaterialien, wie z.B. Polyamid 6 oder Polyamid 6.6 und es ist geeignet zum Färben von Woll- und synthetischen Polyamid-Mischgeweben oder-Garnen. Besonders bevorzugt ist das Färben von Wolle und Woll- und synthetischen Polyamid-Mischungen.

Das genannte Textilmaterial kann dabei in den verschiedensten Verarbeitungsformen vorliegen, wie z.B. als Faser, Garn, Gewebe, Gewirke und in Form von Teppichen.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahren stellt ein Verfahren zum Trichromiefärben dar, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine gelb- oder orangefärbende Mischung der Farbstoffe der Formeln (1), (2) und (3) zusammen mit einer blaufärbenden Mischung der Farbstoffe der Formeln (4) und (5) und einer rotfärbenden Mischung, welche den Farbstoff der Formel (6) zusammen mit mindestens einem Farbstoff der Formeln (7), (8) und (9) enthält, verwendet. Unter Trichromie ist dabei die additive Farbmischung von passend gewählten gelb-, rot- und blaufärbenden Farbstoffen in den zur Erzielung der gewünschten Nuance notwendigen Mengen zu verstehen. Für die Mischungen der Farbstoffe gelten hierbei die oben genannten Bevorzugungen.

Einen weitereren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellt die Mischung der Farbstoffe der Formeln (1), (2) und (3), sowie die Mischung der Farbstoffe der Formeln (4) und (5), und weiterhin die Mischung, welche den Farbstoff der Formel (6) zusammen mit mindestens einem Farbstoff der Formeln (7), (8) und (9) enthält, dar. Für die Mischungen der Farbstoffe gelten hierbei die oben genannten Bevorzugungen.

Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen zeichnen sich durch allgemein gute Eigenschaften wie z.B. gute Echtheiten, gute Löslichkeit, gutes Aufziehverhalten und insbesondere durch gute Kombinierbarkeit mit anderen Farbstoffen bzw. Farbstoffmischungen aus.

Das erfindungsgemässen Verfahren liefert Farbungen von sehr guter Egalität bei guten Echtheitseigenschaften. Beim Färben von Wolle/Polyamid-Mischgeweben können beide Faserarten Ton-in-Ton gefarbt werden. Weiterhin zeichnet sich das erfindungsgemässe Verfahren insbesondere beim Trichromie-Färben durch gleichmässigen Farbaufbau, gutes Aufziehverhalten und gute Nuancenkonstanz auch in verschiedenen Konzentrationen aus.

In den folgenden Beispielen stehen Teile für Gewichtsteile. Die Temperaturen sind Celsiusgrade. Die Beziehung zwischen Gewichtsteilen und Volumenteilen ist dieselbe wie diejenige zwischen Gramm und Kubikzentimeter.

Beispiel 1a): Zur Herstellung einer gelbfärbenden Farbstoffmischung werden in einem Mixer

80 Teile des in Form der freien Säure angegebenen Farbstoffs der Formel

5

EP 0 593 392 A1

15 Teile des in Form der freien Säure angegebenen Farbstoffs der Formel

5 Teile des in Form der freien Säure angegebenen Farbstoffs der Formel

30 homogen gemischt und ergeben 100 Teile der Mischung, die im folgenden als Farbstoffmischung A bezeichnet wird.

Beispiel 1b): Zur Herstellung einer rotfarbenden Farbstoffmischung werden in einem Mixer

35 82 Teile des in Form der freien Säure angegebenen Farbstoffs der Formel

40 CH_3 OH SO_3H N = N N = N $N + COCH_2CI$ NH_2

18 Teile des in Form der freien Säure angegebenen Farbstoffs der Formel

55

45

5 OH
$$HN - SO_2$$
 CH_3

$$HO_3S$$
 SO_3H (105)

homogen gemischt und ergeben 100 Teile der Mischung, die im folgenden als Farbstoffmischung B bezeichnet wird.

Beispiel 1c): Zur Herstellung einer blaufärbenden Farbstoffmischung werden in einem Mixer

55 Teile des in Form der freien Säure angegebenen Farbstoffs der Formel

 H_3C SO_3H CH_3 CH_3 H_3C CH_3 H_3C SO_3H SO_3H

45 Teile des in Form der freien Säure angegebenen Farbstoffs der Formel

homogen gemischt und ergeben 100 Teile der Mischung, die im folgenden als Farbstoffmischung C bezeichnet wird.

Beispiel 1d): Zur Herstellung einer rotfärbenden Farbstoffmischung werden in einem Mixer

23 Teile des in Form der freien Säure angegebenen Farbstoffs der Formel

55

20

5 OH
$$HN - SO_2$$
 CH_3

$$HO_3S$$
 SO_3H (105),

44 Teile des in Form der freien Säure angegebenen Farbstoffs der Formel

15

45

50

20
$$H_2N$$
N=N
N=N
SO₃H

33 Teile des in Form der freien Säure angegebenen Farbstoffs der Formel

homogen gemischt und ergeben 100 Teile der Mischung, die im folgenden als Farbstoffmischung D bezeichnet wird.

Beispiel 2: 100 Teile Wollgewebe werden in einem Färbebad, welches auf 1500 Teilen Wasser von 40°C 8 Teile Natriumsulfat, 3 Teile eines Egalisierhilfsmittels der nachstehenden Zusammensetzung:

20 Teile der anionischen Verbindung der Formel

$$R-N = \frac{(CH_2-CH_2-O)_{m} SO_3NH_4}{(CH_2-CH_2-O)_{n} H}$$

R = C_{16} - C_{18} -Kohlenwasserstoffrest, m + n = 7,5; 20 Teile der quarternaren Verbindung der Formel

15 R* = C₁₆-C₁₈-Kohlenwasserstoffrest, k + 1 = 7,5; 5 Teile der quarternären Verbindung der Formel

30 R' = C₁₈-C₂₂-Kohlenwasserstoffrest, p + q = 34; und 5 Teile der Verbindung der Formel

x + y = ca. 100;

sowie 50 Teile Wasser, bezogen auf 100 Teile des Egalisierhilfsmittelgemisches;

0,15 Teile (NH₄)₂SiF₆ und 4 Teile Ameisensäure (85%) enthält, während 15 Minuten bei einer Temperatur von 40°C vorbehandelt. Der pH-Wert beträgt 3,5. Nach Zugabe einer Lösung enthaltend 1,6 Teile der Farbstoffmischung A wird die Färbeflotte noch 10 Minuten bei 40°C gehalten und anschliessend mit einer Aufheizrate von 1°C pro Minute auf 60°C erwärmt, 20 Minuten bei dieser Temperatur belassen und dann mit einer Aufheizrate von 1°C pro Minute auf 100°C erwärmt. Nach 90 Minuten Färbezeit bei 100°C wird auf 50°C abgekühlt und die Färbeflotte abgelassen. Das gelbgefärbte Wollgewebe wird wie üblich gespült und getrocknet. Die erhaltene Färbung ist faseregal und weist gute Echtheitseigenschaften auf.

55

EP 0 593 392 A1

Beispiel 3:

Verfährt man wie in Beispiel 2 angegeben, führt die Färbung jedoch ohne die Zugabe von (NH₄)₂SiF₆ aus, so erhält man ebenfalls eine gelbe Färbung, welche faseregal ist und gute Echtheitseigenschaften aufweist.

Beispiel 4:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Verfährt man wie in Beispiel 2 angegeben, verwendet jedoch anstelle des in Beispiel 2 angegebenen Egalisierhilfsmittels 1 Teil eines Egalisierhilfsmittels der Formel

 $R" \xrightarrow{N} Y \xrightarrow{A_2} A_3$

worin R''' ein C_{22} -Kohlenwasserstoffrest, Y n-Propylen ist und A_1 , A_2 und A_3 je einen Aethylenoxyrest bedeuten, so erhält man ebenfalls eine gelbe Färbung, welche faseregal ist und gute Echtheitseigenschaften aufweist.

Beispiele 5 bis 22:

Verfährt man wie in Beispiel 2 angegeben, verwendet jedoch anstelle von 1,6 Teilen der Farbstoffmischung A die in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Farbstoffmischungen, oder Mischungen von gelb-, rot- und blaufärbenden Farbstoffmischungen, sowie gegebenenfalls anstelle von 100 Teilen Wollgewebe 100 Teile eines synthetischen Polyamidgewebes (Polyamid 6), so erhält man Färbungen, die die in Tabelle 1 angegebenen Farbtöne aufweisen.

Tabelle 1

Bsp.	Farbstoffmischung	Farbton auf Wolle und synthetischem Polyamio
5	0,065 Teile Farbstoffmischung A	gelb
6	0,13 Teile Farbstoffmischung A	gelb
7	0,26 Teile Farbstoffmischung A	gelb
8	0,8 Teile Farbstoffmischung A	gelb
9	0,18 Teile Farbstoffmischung B	rot
10	0,36 Teile Farbstoffmischung B	rot
11	0,74 Teile Farbstoffmischung B	rot
12	2,2 Teile Farbstoffmischung B	rot
13	4,4 Teile Farbstoffmischung B	rot
14	0,115 Teile Farbstoffmischung C	blau
15	0,23 Teile Farbstoffmischung C	blau
16	0,46 Teile Farbstoffmischung C	blau
17	1,4 Teile Farbstoffmischung C	blau
18 19	2,8 Teile Farbstoffmischung C	blau
	1,2 Teile Farbstoffmischung D	rot
20	0,85 Teile Farbstoffmischung A,	braun
	0,62 Teile Farbstoffmischung B und	
	0,42 Teile Farbstoffmischung C	
21	0,68 Teile Farbstoffmischung A,	braun
	0,65 Teile Farbstoffmischung B und	
	0,45 Teile Farbstoffmischung C	
22	0,68 Teile Farbstoffmischung A,	braun
	0,65 Teile Farbstoffmischung D und	

0,45 Teile Farbstoffmischung C

45

50

55

Verfährt man wie in den Beispielen 5 bis 22 angegeben, führt die Färbung jedoch ohne die Zugabe von (NH₄)₂SiF₆ aus, oder verwendet anstelle des in Beispiel 2 angegebenen Egalisierhilfsmittels 1 Teil des in Beispiel 4 angegebenen Egalisierhilfsmittels, so erhält man ebenfalls Färbungen mit den in Tabelle 1 angegebenen Farbtönen.

Beispiele 23 bis 29:

Verfährt man wie in Beispiel 2 angegeben, gibt jedoch zusätzlich zu Beginn des Färbeprozesses 3 Teile eines Reservierungsmittels (Kondensationsprodukt von aromatischen Sulfonsäuren und Formaldehyd) zu und verwendet anstelle von 1,6 Teilen der Farbstoffmischung A die in der folgenden Tabelle 2 angegebenen Mischungen von gelb-, rot- oder blaufärbenden Farbstoffmischungen, sowie anstelle von 100 Teilen Wollgewebe 100 Teile eines Mischgewebes, welches 80% Wolle und 20% synthetisches Polyamid (Polyamid 6) enthält, so erhält man Färbungen, die die in Tabelle 2 angegebenen Farbtöne aufweisen. Die beiden Faserarten des er-

haltene Mischgewebes sind Ton-in-Ton angefärbt.

5 Tabelle 2

Bsp	o. Farbstoffmischung	Farbton auf Wolle/Poly- amid-Mischgewebe
23	0,18 Teile Farbstoffmischung A,	rotstichig blau
	0,5 Teile Farbstoffmischung B und	
	0,7 Teile Farbstoffmischung C	
24	0,18 Teile Farbstoffmischung A,	bordeaux
	1,0 Teile Farbstoffmischung B und	
	0,35 Teile Farbstoffmischung C	
25	0,35 Teile Farbstoffmischung A,	braun
	0,5 Teile Farbstoffmischung B und	
	0,35 Teile Farbstoffmischung C	
26	0,35 Teile Farbstoffmischung A und	rot
	1,0 Teile Farbstoffmischung B	
27	1,0 Teile Farbstoffmischung B und	violett
	0,7 Teile Farbstoffmischung C	
28	0,35 Teile Farbstoffmischung A und	grün
	0,7 Teile Farbstoffmischung C	
29	0,18 Teile Farbstoffmischung A,	bordeaux
	1,0 Teile Farbstoffmischung D und	
	0,35 Teile Farbstoffmischung C	

Verfährt man wie in den Beispielen 23 bis 29 angegeben, führt die Färbung jedoch ohne die Zugabe von (NH₄)₂SiF₆ aus, oder verwendet anstelle des in Beispiel 2 angegebenen Egalisierhilfsmittels 1 Teil des in Beispiel 4 angegebenen Egalisierhilfsmittels, so erhält man ebenfalls Färbungen mit den in Tabelle 2 angegebenen Farbtönen.

Patentansprüche

 Verfahren zum Färben von Fasermaterialien aus natürlichem oder synthetischem Polyamid aus wässriger Flotte, in Gegenwart eines Egalisierhilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Alkali- oder Ammoniumfluorosilikats, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung der Farbstoffe der Formeln (1), (2) und (3)

55

5
$$SO_2$$
 $N=N$ SO_3H (1),

15
$$CI$$

$$O$$

$$N=N$$

$$N=N$$

$$N=N$$

$$SO_3H$$

$$(2),$$

30
$$CI$$
 CI O HO $N=N$ SO_3H SO_3H $(3);$

oder eine Mischung der Farbstoffe der Formeln (4) und (5)

$$H_3$$
C SO_3 H CH_3 CH_3

25

EP 0 593 392 A1

oder eine Mischung, welche einen Farbstoff der Formel (6)

20
$$CI$$
 $OH HN - SO_2$ CH_3 $OH HO_3S$ SO_3H $OH HO_3S$ $OH H$

zusammen mit mindestens einem Farbstoff der Formeln (7), (8) und (9)

$$\begin{array}{c}
\text{CH}_{3} \\
\text{N-SO}_{2}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{OH} \\
\text{N=N}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{NO}_{3}H \\
\text{NHCOCH}_{2}CI
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{NO}_{3}H \\
\text{NO}_{2}H \\
\text{NO}_{3}H \\
\text{NO}_{3}H \\
\text{NO}_{40}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{2}H \\
\text{NO}_{3}H \\
\text{NO}_{3}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{2}H \\
\text{NO}_{3}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{2}H \\
\text{NO}_{3}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{2}H \\
\text{NO}_{3}H \\
\text{NO}_{40}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{2}H \\
\text{NO}_{3}H \\
\text{NO}_{40}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{2}H \\
\text{NO}_{3}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{2}H \\
\text{NO}_{2}H \\
\text{NO}_{3}H \\
\text{NO}_{40}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{2}H \\
\text{NO}_{3}H \\
\text{NO}_{40}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{2}H \\
\text{NO}_{3}H \\
\text{NO}_{40}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{2}H \\
\text{NO}_{3}H \\
\text{NO}_{40}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{2}H \\
\text{NO}_{3}H \\
\text{NO}_{40}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{2}H \\
\text{NO}_{3}H \\
\text{NO}_{40}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{2}H \\
\text{NO}_{3}H \\
\text{NO}_{40}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{2}H \\
\text{NO}_{3}H \\
\text{NO}_{40}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{2}H \\
\text{NO}_{3}H \\
\text{NO}_{40}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{2}H \\
\text{NO}_{3}H \\
\text{NO}_{40}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{1}H \\
\text{NO}_{2}H \\
\text{NO}_{3}H \\
\text{NO}_{40}H \\
\text{NO}_{$$

55

enthält, verwendet.

15

20

25

30

35

40

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Egalisierhilfsmittel eine Verbindung der Formel

$$R - N \xrightarrow{(CH_2-CH_2-O)_{\overline{m}}} SO_3M$$

$$(CH_2-CH_2-O)_{\overline{n}} X$$
(10),

worin X Wasserstoff oder einen Rest der Formel -SO₃M, R einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen, M Wasserstoff, Alkalimetall oder Ammonium und m und n ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von m und n 2 bis 20 ist,

$$\begin{array}{c}
\bigoplus_{\substack{R'-N\\ A \\ \bigcirc}} (CH_2 - CH_2 - O) \xrightarrow{p} H \\
(CH_2 - CH_2 - O) \xrightarrow{q} H
\end{array}$$
(11),

worin R' unabhängig von R die für R angegebene Bedeutung hat, A ein Anion, Q einen gegebenenfalls substituierten Alkykest und p und q ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von p und q 2 bis 50 ist, und

45 OH
$$CH-CH_{2}-N-(CH_{2}-CH_{2}-O-)_{x}-H$$

$$(CH_{2})_{2}$$

$$CH-CH_{2}-N$$

$$OH$$

$$(CH_{2})_{2}$$

$$OH$$

$$(CH_{2})_{2}$$

$$OH$$

$$(CH_{2})_{2}$$

$$R"-N-(CH_{2}-CH_{2}-O-)_{y}-H$$

$$(12),$$

worin R" unabhängig von R die für R angegebene Bedeutung hat und x und y ganze Zahlen bedeuten, wobei die Summe von x und y 80 bis 140 ist, enthält, oder eine Verbindung der Formel

5
$$O NH_2$$
 SO_3H $O NH$ O

oder einen Farbstoff der Formel (6)

20
$$CI$$
 $OH HN - SO_2$ CH_3 $N = N$ HO_3S SO_3H (6)

zusammen mit mindestens einem Farbstoff der Formeln (7), (8) und (9)

$$CH_3 \qquad OH \qquad SO_3H \qquad (7),$$

$$N = N \qquad NH_2 \qquad NHCOCH_2CI$$

45
$$CI$$
 H_2N $N=N$ $N=N$ SO_3H $(8),$

55

5

enthalten.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 93 81 0669

	EINSCHLAGIO	GE DOKUMENTE				
Kategorie	Kennzeichnung des Dokum der maßgebli	ents mit Angabe, soweit erforderli ichen Teile	ch, Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CL5)		
A	EP-A-0 443 631 (CII * Ansprüche *	BA-GEIGY AG)	1-11	D06P1/607 D06P3/82		
A	EP-A-0 089 004 (CII * Zusammenfassung;	BA-GEIGY) Beispiele *	1-11	C09B67/22		
A	EP-A-0 135 198 (CIE * Ansprüche 1,2,4;		1-11			
A	WO-A-80 01577 (SAND * Ansprüche 2-4 *	DOZ AG)	1-11			
A	EP-A-0 181 292 (CIE * Seite 2, Zeile 18	BA-GEIGY AG) B - Seite 4, Zeile 1	3 * 12			
A	GB-A-2 017 135 (BA) * Seite 1, Spalte 1	/ER AG) L, Zeile 1 - Zeile 30	5 * 12			
٨	EP-A-0 387 201 (CIE * Seite 5, Zeile 29	BA-GEIGY AG) - Seite 6, Zeile 24	1 * 12	RECHERCHIERTE		
	EP-A-0 163 608 (CIBA-GEIGY AG) * Ansprüche; Beispiel 1 *	1-12	SACHGEBIETE (Int. Cl.5) D06P C09B			
	•.					
•						
Der vo		de für alle Patentansprüche erstellt				
Recherchenart DEN HAAG		Abschließstam der Becherche 28. Januar 19	į į	Prefer		

EPO FORM 1500 CLAZ (POICO)

- X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet
 Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
 A: technologischer Hintergrund
 O: nichtschriftliche Offenbarung
 P: Zwischenliteratur

- nach dem Anneidedatun veröffentlicht worden ist D: In der Anneidung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
- & : Mitglied der gleichen Patentfamille, übereinstimmendes Dokument